

DOCKET NO.: 259211US2X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenichi HAMA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/04530

INTERNATIONAL FILING DATE: April 9, 2003

FOR: PLASMA CVD FILM FORMING APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING
CVD FILM COATED PLASTIC CONTAINER

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

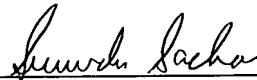
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-109547	11 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/04530. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/510218

PCT/JP03/04530

05 OCT 2004

09.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月11日

出願番号
Application Number:

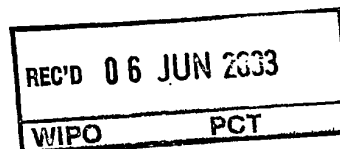
特願2002-109547

[ST.10/C]:

[JP2002-109547]

出願人
Applicant(s):

三菱商事プラスチック株式会社
株式会社ユーテック

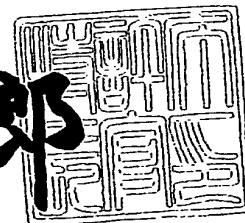


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036714

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02026

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C23C 16/26
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目27番2号五反田富士ビル
三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 浜 研一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目27番2号五反田富士ビル
三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 鹿毛 剛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目27番2号五反田富士ビル
三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 竹本 圭秀

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県流山市西平井956番地の1株式会社ユーテック
内

【氏名】 小林 巧

【特許出願人】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 595152438

【氏名又は名称】 株式会社ユーテック

【代理人】

【識別番号】 100088568

【弁理士】

【氏名又は名称】 鵜田 將

【選任した代理人】

【識別番号】 100115794

【弁理士】

【氏名又は名称】 今下 勝博

【選任した代理人】

【識別番号】 100119677

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 賢治

【手数料の表示】

【納付書番号】 01000094240

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマCVD成膜装置及びCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック容器を収容するための空所を有し且つ該プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の口部付近に開口部を有する有底中空体の外部電極と、
前記プラスチック容器の内部に挿脱可能に配置される内部電極と、
前記空所に前記プラスチック容器を収容した時に、該プラスチック容器の口部を該プラスチック容器の容器内部ガスと容器外部ガスが相交わらないように密着状態で且つ絶縁体を介して当接される口部用開口部を有し、前記内部電極が前記外部電極に対して絶縁状態で且つ該内部電極が前記口部用開口部を貫通するように該内部電極を支持し、さらに前記開口部を密閉して前記空所を密閉空間とする蓋と、

プラズマ化させるための原料ガス若しくは放電ガスである前記容器内部ガスを前記プラスチック容器の内部に導入する容器内部ガス導入手段と、

プラズマ化させるための原料ガス若しくは放電ガスである前記容器外部ガスを前記外部電極と前記蓋とで形成される密閉空間に導入する容器外部ガス導入手段と、

前記外部電極に高周波を供給する高周波供給手段とを備えることを特徴とするプラズマCVD成膜装置。

【請求項2】

前記外部電極の空所は、前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の外表面から離隔した部分を有する形状であることを特徴とする請求項1記載のプラズマCVD成膜装置。

【請求項3】

前記外部電極の空所は、前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の底部の形状に沿って接する内壁面を有する形状であることを特徴とする請求項1又は2記載のプラズマCVD成膜装置。

【請求項4】

前記外部電極の空所は、前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の底部及び胴部の形状に沿って接する内壁面を有する形状であることを特徴とする請求項1又は2記載のプラズマCVD成膜装置。

【請求項5】

前記外部電極の外壁面に、誘導コイル、永久磁石等の磁場生成手段を周設したことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のプラズマCVD成膜装置。

【請求項6】

前記外部電極の空所は、複数のプラスチック容器を同時に収容可能な大きさの空間を有する形状であり、前記蓋は前記プラスチック容器ごとに配置される前記内部電極を支持し、且つ前記内部ガス導入手段は前記プラスチック容器ごとに前記内部ガスを導入することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載のプラズマCVD成膜装置。

【請求項7】

有底中空体の外部電極の空所にプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた口部用開口部に前記プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記プラスチック容器の内部を原料ガスに置換し且つ前記密閉空間内を放電ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記原料ガス及び前記放電ガスをプラズマ化させて前記プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜すると共に該プラスチック容器の外表面の静電気防止、外面印刷適性向上等のプラズマ表面改質を行なうことを特徴とするCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項8】

有底中空体の外部電極の空所にプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた口部用開口部に前記プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内

部電極を該プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記プラスチック容器の内部を放電ガスに置換し且つ前記密閉空間内を原料ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記放電ガス及び前記原料ガスをプラズマ化させて前記プラスチック容器の外表面にCVD膜を成膜すると共に該プラスチック容器の内表面の殺菌、濡れ性向上等のプラズマ表面改質を行なうことを特徴とするCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項9】

有底中空体の外部電極の空所にプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた口部用開口部に前記プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記プラスチック容器の内部及び前記密閉空間内を原料ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記原料ガスをプラズマ化させて前記プラスチック容器の内表面及び外表面にCVD膜を同時に成膜することを特徴とするCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項10】

前記外部電極への高周波供給時に、前記プラスチック容器の底部は、該底部の形状に沿って接する前記外部電極の内壁面から高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させ、且つ前記プラスチック容器の首部、肩部及び胴部は、プラズマ化した前記容器外部ガスを導電体として高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させて、前記プラスチック容器の内外においてプラズマを着火させることを特徴とする請求項7、8又は9記載のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項11】

前記外部電極への高周波供給時に、前記プラスチック容器の底部及び胴部は、該底部及び該胴部の形状に沿って接する該外部電極の内壁面から高周波を受けて

自己バイアス電圧を発生させ、且つ前記プラスチック容器の首部及び肩部は、プラズマ化した前記容器外部ガスを導電体として高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させて、前記プラスチック容器の内外においてプラズマを着火させることを特徴とする請求項 7、8 又は 9 記載の CVD 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項 1 2】

有底中空体の外部電極の空所に複数のプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた複数の口部用開口部のそれぞれに前記各プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該各プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記各プラスチック容器の内部を原料ガス若しくは放電ガスである容器内部ガスに置換し且つ前記密閉空間を原料ガス若しくは放電ガスである容器外部ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記容器内部ガス及び前記容器外部ガスをプラズマ化させて複数の前記プラスチック容器の内表面又は外表面の少なくとも一方に同時に CVD 膜を成膜することを特徴とする請求項 7、8、9、10 又は 11 記載の CVD 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項 1 3】

前記原料ガスとして炭化水素系ガス若しくは Si 含有炭化水素系原料ガスを使用して、CVD 膜として DLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜を成膜することを特徴とする請求項 7、8、9、10、11 又は 12 記載の CVD 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CVD（Chemical Vapor Déposition、化学気相成長）法により、プラスチック容器の内表面又は外表面の少なくとも一方に CVD 膜、特に DLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜をコーティングするためのプラズマ CVD 成

装置に関し、さらにCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法に及ぶ

【0002】

【従来の技術】

ガスバリア性等の向上の目的でプラスチック容器の内表面にDLC膜を蒸着するために、CVD法、特にプラズマCVD法を用いた蒸着装置が、例えば特開平8-53117号公報に開示されている。また、特開平10-258825号公報には、DLC膜コーティングプラスチック容器の量産用製造装置及びその製造方法が開示されている。さらに、特開平10-226884号公報には、外面から外方に突出する突出物を有する容器に、まだらなくDLC膜をコーティングすることができるDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置及びその製造方法が開示されている。

【0003】

上記公報では、外部電極は、容器を収容するために形成され収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を有する中空形状を有する。すなわち、外部電極の空所の内壁面にプラスチック容器外壁面の全面がほぼ接面するように、外部電極の空所の内壁面を加工する必要があった。外部電極の空所の内壁面とプラスチック容器外壁面の全面とがほぼ接面するように保つ理由はプラスチック容器の内壁面に自己バイアス電圧を均一にかけるためである。外部電極の内壁面とプラスチック容器外壁面とが離隔した箇所があると、プラスチック容器内壁面のうち、その離隔した箇所については自己バイアス電圧がかからない。したがって、プラズマ着火時に原料ガス系のプラズマイオンが容器内壁面に強く衝突せず、緻密なDLC膜が得られず、膜質は不均一なものになってしまう。さらに、外部電極の内壁面とプラスチック容器外壁面の全面とが離隔すると、容器内壁面にバイアス電圧がかからず、均一な膜がついたとしても、その膜は緻密なDLC膜とはならない。そして、緻密なDLC膜が得られなければ十分なガスバリア性が得られない。

【0004】

なお、上記公報では内部電極は原料ガス導入のための配管を兼ねており、接地されている。この内部電極は原料ガス供給口を末端に有するパイプ形状を採る。

【0005】

以上のように、耐熱型容器等の凹凸の多い容器については容器外壁面と外部電極の内壁面とを接面させることが出来ず、十分なガスバリア性を達成することが難しい。また、容器形状に沿った外部電極を用いれば気体遮断性は向上するが、外部電極を割型にする等の工夫が必要であり、ボトル形状ごとに割型を用意する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の成膜装置の外部電極においてその空所の内壁面形状に制約があるために発生する問題を解決することを課題とする。すなわち本発明の目的は、外部電極内壁面と容器外表面とが離隔することにより生ずる空間内に容器外部ガスを供給することにより、CVD成膜時にプラズマ化した容器外部ガスが導電体となって容器外壁面に高周波を伝導させて、外部電極内壁面がプラスチック容器外表面と接面している状態と近似的な状態を創出させることで、容器内壁面に均一な自己バイアス電圧を印加させることが可能なプラズマCVD成膜装置を提供することである。すなわち、容器外部ガスの導入により、均一でしかも緻密なCVD膜を容器壁面に形成することができるプラズマCVD成膜装置を提供することを目的とする。また、このプラズマCVD成膜装置は、容器内部ガスと容器外部ガスをそれぞれ原料ガス若しくは放電ガスに選択可能とすることで、容器内表面のみ、容器外表面のみ、或いは容器の内表面、外表面の両方にCVD膜を成膜可能とすることを目的とする。さらに、容器内部ガス又は容器外部ガスを放電ガスとした場合には、プラズマ化した放電ガスによりプラスチック容器壁面のプラズマ表面改質を行なうことを可能とすることを目的とする。

【0007】

また、本発明の目的は、外部電極の空所を前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の外表面から離隔した部分を有する形状とすることで、一種の外部電極を用いて多種の形状のプラスチック容器にそれぞれ対応させてCVD膜を成膜することが可能なプラズマCVD成膜装置を提供することである。すなわち、外部電極の内壁面形状は、容器外表面形状に左右されないようにすることで

ある。

【0008】

本発明の目的は、外部電極の空所を、プラスチック容器の収容時にプラスチック容器の底部の形状に沿って接する内壁面を有する形状とすることで、プラスチック容器底部には高周波を外部電極から直接供給し、プラスチック容器のそれ以外の部位にはプラズマ化した容器外部ガスを伝達媒体として高周波を供給するプラズマCVD成膜装置を提供することであり、容器底部のガスバリア性を十分に確保しつつ、外部電極の空所形状が容器形状に依存しない長所を持たせることにある。また、容器縦方向の外部電極の大型化を防ぐことを目的とする。

【0009】

また外部電極の空所を、プラスチック容器の収容時にプラスチック容器の底部及び胴部の形状に沿って接する内壁面を有する形状とすることで、容器底部及び胴部のガスバリア性を十分に確保しつつ、外部電極の空所形状が容器形状に依存しない長所を持たせることも目的とする。

【0010】

本発明の装置は、容器の外側に容器外部ガスをプラズマ化させることで高周波の導電体を創出している。この方式では、内部電極付近の電界が強くなり、容器内部でのプラズマ放電が強くなる。一方、容器外側では電界が弱く、容器の形状次第で外部放電が充分でない場合も生じうる。そこで本発明の目的は、外部電極の外壁面に磁場生成手段を周設することで、このような場合においても容器外部でのプラズマ密度を上げることを目的とする。磁場生成手段の導入により、容器外表面へのCVD膜成膜速度向上或いは容器外表面の表面改質向上を図り、さらに容器内部でのプラズマ密度も上げることで、容器内表面へのCVD膜成膜速度向上或いは容器内表面の表面改質向上を目的とする。

【0011】

さらに、本発明の目的は、本発明の放電方式に基づいて複数のプラスチック容器に同時にCVD膜を成膜できるプラズマCVD成膜装置を提供することである。

【0012】

本発明の目的は、プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜すると共にプラスチック容器の外表面の静電気防止、外面印刷適性向上等のプラズマ表面改質を行なうCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

【0013】

また本発明の目的は、プラスチック容器の外表面にCVD膜を成膜すると共にプラスチック容器の内表面の殺菌、濡れ性向上等のプラズマ表面改質を行なうCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

【0014】

さらに本発明の目的は、プラスチック容器の内表面及び外表面にCVD膜を同時に成膜するCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

【0015】

本発明の目的は、首部、肩部及び胴部が複雑な形状なプラスチック容器にも緻密でガスバリア性が十分なCVD膜を成膜すると共に、底部には容器外部ガスのプラズマ化状態に左右されることなく、安定してCVD膜を成膜することができるCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。さらに、首部及び肩部が複雑な形状なプラスチック容器にも緻密でガスバリア性が十分なCVD膜を成膜すると共に、底部及び胴部には容器外部ガスのプラズマ化状態に左右されることなく、安定してCVD膜を成膜することができるCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法をも提供することである。

【0016】

また本発明の目的は、複数のプラスチック容器の内表面又は外表面の少なくとも一方に同時にCVD膜を成膜することができるCVD膜を成膜することができるCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法をも提供することである。

【0017】

さらに本発明の目的は、本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法において、DLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来のCVD成膜装置の外部電極が容器を収容するために形成され収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を有する中空形状としなければならない制約を解消すべく鋭意研究開発を行なった。そして、導電体となるプラズマ化した原料ガス若しくは放電ガスを外部電極の内壁面と容器外壁面が離隔することで形成される密閉空間内に導入することで、外部電極内壁面と容器外壁面が接面することと同様の効果を得られることを見出すと共に、この成膜方式を採用することで従来の装置にはない新しい機能を付加できることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 9 】

すなわち本発明のプラズマCVD成膜装置は、プラスチック容器を収容するための空所を有し且つ該プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の口部付近に開口部を有する有底中空体の外部電極と、

前記プラスチック容器の内部に挿脱可能に配置される内部電極と、

前記空所に前記プラスチック容器を収容した時に、該プラスチック容器の口部を該プラスチック容器の容器内部ガスと容器外部ガスが相交わらないように密着状態で且つ絶縁体を介して当接される口部用開口部を有し、前記内部電極が前記外部電極に対して絶縁状態で且つ該内部電極が前記口部用開口部を貫通するように該内部電極を支持し、さらに前記開口部を密閉して前記空所を密閉空間とする蓋と、

プラズマ化させるための原料ガス若しくは放電ガスである前記容器内部ガスを前記プラスチック容器の内部に導入する容器内部ガス導入手段と、

プラズマ化させるための原料ガス若しくは放電ガスである前記容器外部ガスを前記外部電極と前記蓋とで形成される密閉空間に導入する容器外部ガス導入手段と、

前記外部電極に高周波を供給する高周波供給手段とを備えることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

本発明のプラズマCVD成膜装置では、前記外部電極の空所は、前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の外表面から離隔した部分を有する形状であることが好ましい。

【0021】

また発明のプラズマCVD成膜装置では、前記外部電極の空所は、前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の底部の形状に沿って接する内壁面を有する形状であることが好ましい。ここで、「接する」とは、隙間が2mm以下でほぼ接面している状態をいう。この2mmという隙間は、容器の成形誤差や外部電極の加工誤差を考慮したものである。

【0022】

さらに本発明のプラズマCVD成膜装置では、前記外部電極の空所は、前記プラスチック容器の収容時に該プラスチック容器の底部及び胴部の形状に沿って接する内壁面を有する形状であることが好ましい。

【0023】

また本発明のプラズマCVD成膜装置では、前記外部電極の外壁面に、誘導コイル、永久磁石等の磁場生成手段を周設することが好ましい。

【0024】

本発明のプラズマCVD成膜装置では、前記外部電極の空所は、複数のプラスチック容器を同時に収容可能な大きさの空間を有する形状であり、前記蓋は前記プラスチック容器ごとに配置される前記内部電極を支持し、且つ前記内部ガス導入手段は前記プラスチック容器ごとに前記内部ガスを導入することが好ましい。

【0025】

本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、有底中空体の外部電極の空所にプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた口部用開口部に前記プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記プラスチック容器の内部を原料ガスに置換し且つ前記密閉空間内を放電ガ

スに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記原料ガス及び前記放電ガスをプラズマ化させて前記プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜すると共に該プラスチック容器の外表面の静電気防止、外面印刷適性向上等のプラズマ表面改質を行なうことを特徴とする。

【0026】

また本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、有底中空体の外部電極の空所にプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた口部用開口部に前記プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記プラスチック容器の内部を放電ガスに置換し且つ前記密閉空間内を原料ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記放電ガス及び前記原料ガスをプラズマ化させて前記プラスチック容器の外表面にCVD膜を成膜すると共に該プラスチック容器の内表面の殺菌、濡れ性向上等のプラズマ表面改質を行なうことを特徴とする。

【0027】

さらに本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、有底中空体の外部電極の空所にプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた口部用開口部に前記プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記プラスチック容器の内部及び前記密閉空間内を原料ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記原料ガスをプラズマ化させて前記プラスチック容器の内表面及び外表面にCVD膜を同時に成膜することを特徴とする。

【0028】

また本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記外部電極への高周波供給時に、前記プラスチック容器の底部は、該底部の形状に沿って接する前記外部電極の内壁面から高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させ、且つ前記プラスチック容器の首部、肩部及び胴部は、プラズマ化した前記容器外部ガスを導電体として高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させて、前記プラスチック容器の内外においてプラズマを着火させることが好ましい。

【0029】

さらに本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記外部電極への高周波供給時に、前記プラスチック容器の底部及び胴部は、該底部及び該胴部の形状に沿って接する該外部電極の内壁面から高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させ、且つ前記プラスチック容器の首部及び肩部は、プラズマ化した前記容器外部ガスを導電体として高周波を受けて自己バイアス電圧を発生させて、前記プラスチック容器の内外においてプラズマを着火させることが好ましい。

【0030】

また本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、有底中空体の外部電極の空所に複数のプラスチック容器を収容し、前記外部電極の開口部を密閉するための蓋に設けた複数の口部用開口部のそれぞれに前記各プラスチック容器の口部を容器外部ガスと容器内部ガスが相交わらないように密着状態で当接すると共に内部電極を該各プラスチック容器の内部に配置して、前記外部電極と前記蓋とで密閉空間を形成した後、

前記各プラスチック容器の内部を原料ガス若しくは放電ガスである容器内部ガスに置換し且つ前記密閉空間を原料ガス若しくは放電ガスである容器外部ガスに置換した後、

前記外部電極に高周波を供給して、前記容器内部ガス及び前記容器外部ガスをプラズマ化させて複数の前記プラスチック容器の内表面又は外表面の少なくとも一方に同時にCVD膜を成膜することが好ましい。

【0031】

さらに本発明のCVD膜コーティングプラスチック容器の製造方法では、前記原料ガスとして炭化水素系ガス若しくはSi含有炭化水素系原料ガスを使用して、CVD膜としてDLC膜を成膜することが好ましい。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、実施形態を複数挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定して解釈されない。また、各図面において部材が共通する場合には、同一の符号を附した。以下本発明の実施形態を図1～7に基づいて説明する。

【0033】

図1は、本発明に係るCVD成膜装置の基本構成の関係を示した概念図である。本発明に係るCVD成膜装置は、プラスチック容器7を収容する有底中空体の外部電極3と、プラスチック容器7の内部に挿脱可能に配置される内部電極9と、プラスチック容器7の口部が当接される口部用開口部52を有し内部電極9を支持する蓋5と、容器内部ガス導入手段41と、容器外部ガス導入手段38と、外部電極3に高周波を供給する高周波供給手段39とを備える。

【0034】

外部電極3と内部電極9並びに蓋5とから成膜チャンバー6が構成され、密閉可能な真空室を形成する。

【0035】

外部電極3の内部には、空所が設けられており、この空間はコーティング対象のプラスチック容器7、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器であるPETボトルを収容するための収納空間である。ここで本発明では、外部電極3の空所は、プラスチック容器7の収容時にプラスチック容器7の外表面から離隔した部分を有する形状であることが好ましい。外部電極3の空所は従来のようにプラスチック容器の外形よりも僅かに大きくなるように形成する必要はない。すなわち、容器の収納空間の内壁面をプラスチック容器の外側近傍を囲む形状とする必要はない。したがって、容器の収納空間の内壁面と容器外壁面とが一部はなれていても良いし、全面が離れていても良い。従来のように容器内壁面に自己バイアス電圧を印加しようとするとき収納空間と容器外壁面を近接させなければなら

なかったが、本発明ではこれらを近接させなくても容器内壁面に自己バイアス電圧が印加されるように高周波を伝達させる手段を設けたわけである。この手段については後説するように容器外部においてプラズマを発生させて導電体を形成させることである。なお、自己バイアス電圧を印加させる理由は、プラズマ化した原料ガスのイオンを容器内壁面に衝突させ、緻密なCVD膜を形成させるためである。

【0036】

本発明において、容器の収納空間の内壁面と容器外壁面との隙間は、プラズマ化した容器外部ガスの電気伝導度に左右されるが、例えば、高さ207mm、肉厚0.3mm、容器容量は500ml、内表面積は400cm²、胴部直径68.5mmの炭酸丸型PET容器（図4（a）タイプ）では、おおよそ2～50mmである。この値は、印加する高周波出力、容器の形状大きさ等に大きく左右されるので、本発明を限定するものではない。しかし、プラズマ化した容器外部ガスを導入しない従来のCVD成膜装置では、同様の容器に成膜する場合に容器の収納空間の内壁面と容器外壁面との隙間をおおよそ1mm以下にする必要があるもので、本発明に係るCVD製膜装置と明らかな違いがある。従来、容器の収納空間の内壁面と容器外壁面との隙間をおおよそ1mm以下という隙間は、容器外壁面全体にわたって確保しなければならない。本願発明では容器胴部は隙間をなくし、肩部は隙間を設けることができる。すなわち、外部電極の空所の形状を容器の外形と相似形とする必要はなく、空所を種々の形状の容器が収納可能な最大形状とすることができるわけである。

【0037】

本発明では、外部電極3の底は図2に示す形態としても良い。すなわち、外部電極3の空所は、プラスチック容器7の収容時にプラスチック容器7の底部の形状に沿って接する内壁面を有する形状とする。この形状とすることで、容器底部のみは外部電極から直接に自己バイアス電圧がかかるようにすることができる。したがって、容器外部でのプラズマ放電状態に左右されず、安定した成膜が可能となる。また、成膜チャンバー6の高さ方向の大きさを小型化できる。

【0038】

さらに本発明では、外部電極3の底は図3に示す形態としても良い。すなわち、外部電極3の空所は、プラスチック容器3の収容時にプラスチック容器3の底部及び胴部の形状に沿って接する内壁面を有する形状とする。この形状とすることで、容器底部及び胴部は外部電極から直接に自己バイアス電圧がかかるようにすることができる。したがって、容器外部でのプラズマ放電状態に左右されず、安定した成膜が可能となる。また、成膜チャンバー6の高さ方向の大きさを小型化できる。

【0039】

本発明では、容器形状を図4に例示した形状を含め、形状の自由度の高い容器を採用することができる。容器の底部、胴部、肩部及び首部は図4に示したように容器形状に併せて称呼することとする。したがって、容器の高さでこれらは規定されない。また、容器には減圧吸収面を設けても良い。なお、減圧吸収面を設けた場合には、外部電極の内壁面と容器外表面とを全面に渡って完全に密着状態とすることが困難である。したがって、減圧吸収面を有する容器にCVD膜を成膜する場合には、外部電極の内壁面と容器外表面との間に隙間を設けても良い本発明にかかるCVD製膜装置を使用することが特に適している。

【0040】

本発明では、外部電極3の空所に収容されるプラスチック容器の本数は1本とは限らない。例えば、図5に示すように複数のプラスチック容器を収容させる大きさとしても良い。密封空間である容器外部は、容器の本数とは関係なく、一つのつながった空間を形成する。

【0041】

また本発明では、図6に示すように外部電極3の外壁面に、永久磁石50を周設しても良い。あるいは図7に示すように外部電極3の外壁面に、誘導コイル51（誘導コイルの電流供給手段は不図示）を周設しても良い。図6又は図7に示した誘導コイル、永久磁石等の磁場生成手段を周設することにより、容器外部のプラズマ密度を上げることが好ましい。磁場生成手段の周設によるプラズマ密度の向上により、容器外部におけるプラズマ着火を確実とし、さらに容器外部ガスを導電体として安定させることができる。

【0042】

また、外部電極3内にトリガー（不図示）を設置し、プラズマ着火を強制的に行なわせても良い。

【0043】

外部電極部3内の収納空間は、上部外部電極2と下部外部電極1の間に配置されたリング8によって外部から密閉されている。外部電極3を上部外部電極2と下部外部電極1に分割する理由は、容器7の装着・取り出しを容易に行なうためである。すなわち、下部外部電極1を上部外部電極2から外し、上部外部電極2の下方から容器7を装着・取り出しする。各電極は例えばリング8等を挟んでシール性を確保する。

【0044】

なお、外部電極3を3以上に分割しても良い。また、外部電極3を分割させなくても良い。分割させない場合では、外部電極3の開口部53から容器7の装着・取り出しを行なうことが可能である。

【0045】

開口部53は、プラスチック容器7内へ原料ガスを導入するため又内部電極9を支持するため等の役割を果たす蓋5を設置するために設ける。従って、外部電極3の空所にプラスチック容器7を収容した時に、容器口部付近に蓋が位置するように開口部53を設けることが好ましい。開口部53を設けることによって、外部電極3は有底中空体の形状をとる。開口部53に蓋5をして、成膜チャンバー6を密閉させる。このとき蓋5と外部電極3は、例えばリング54等を挟んでシール性を確保する。なお、蓋5と外部電極の絶縁性を確保するために、フッ素樹脂シートやポリイミドフィルム或いはPEEK（ポリエーテルエーテルケトン樹脂）フィルムで電氣的に絶縁しても良い。

【0046】

蓋5は、開口部53を覆い外部電極3の空所を密閉する。また、蓋5にはプラスチック容器7の口部が当接される口部用開口部52が設けられている。口部用開口部52とプラスチック容器7の口部が接する箇所には、リング55が具設され、プラスチック容器7を収容した時に、プラスチック容器7の口部において

プラスチック容器 7 の容器内部ガスと容器外部ガスが相交わらないように密着状態とする。さらに、プラズマ放電時にプラスチック容器 7 の表面の自己バイアス電圧を生じさせる電子がアースされないように、プラスチック容器 7 は絶縁体を介して口部用開口部 5 2 に当接する。本発明では絶縁状態を実現するために例えば蓋 5 を導電部材 4 b と絶縁部材 4 a , 1 0 により構成し、絶縁部材 4 a とプラスチック容器が接するようにする。また、蓋 5 は内部電極 9 が口部用開口部 5 2 を貫通するように内部電極 9 を支持する。内部電極 9 を支持するにあたり、蓋 5 は内部電極 9 と外部電極 3 とを絶縁状態とする。本発明では、絶縁状態を実現するために例えば外部電極 3 の開口部 5 3 と接するのは蓋 5 の絶縁部材 4 a とし、内部電極 9 と接するのは蓋部 5 の絶縁部材 1 0 とする。

【 0 0 4 7 】

蓋 5 には、外部電極 3 内の収納空間につながる口部開口部 5 2 が設けられ、また蓋 5 の内部には空間 2 3 が設けられている。導電部材 4 b の上部から導電部材 4 b 内の空間 2 3、導電部材 4 b と絶縁部材 4 a の口部開口部 5 2 を通して、外部電極 3 内の空間に内部電極 9 が差し込まれている。内部電極 9 の基端は導電部材 4 b の上部に配置される。一方、内部電極 9 の先端は、外部電極 3 内の空間であって外部電極 3 内に収容されたプラスチック容器 7 の内部に配置される。

【 0 0 4 8 】

導電部材 4 b の下に絶縁部材 4 a が配置されて蓋 5 を形成し、外部電極 3 は、絶縁部材 4 a の下に配置されている。この外部電極 3 は、上部外部電極 2 と下部外部電極 1 からなり、上部外部電極 2 の下部に下部外部電極 1 の上部が O リング 8 を介して着脱自在に取り付けられるよう構成されている。上部外部電極 2 と下部外部電極 1 を脱着することでプラスチック容器 7 を装着することができる。また、外部電極 3 は絶縁部材 4 a によって蓋 5 と絶縁されている。

【 0 0 4 9 】

蓋 5 には、プラスチック容器 9 を電氣的に絶縁状態で支持し、固定する容器支持具 5 6 が設置される。容器支持具 5 6 は、フローティングポテンシャルであっても良い。ただし、図 2 又は図 3 に示した装置のように、外部電極 3 の底部にてプラスチック容器 7 を支える場合には、容器支持具 5 6 は省くことが可能である

【0050】

内部電極9は、その内部が中空からなる管形状を有し、プラスチック容器7の内部に挿脱可能に配置される。このときプラスチック容器7の内部でプラズマ放電を発生させるために、内部電極9はプラスチック容器7の内表面と非接触であることが好ましい。図1に示すように成膜チャンバー6にプラスチック容器7を装着したときに、内部電極9は外部電極3内に配置され、且つプラスチック容器7の内部に配置されることとなる。内部電極9の先端にはガス吹き出し口49が設けられている。さらに内部電極9は接地されることが好ましい。ここで内部電極9は、メッキ厚み2～10 μ mの硬質金合金メッキを施した導電性管状基体で形成することが好ましい。硬質金合金メッキ種類は99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni等の酸性硬質金メッキであることが好ましい。このとき導電性管状基体は、表面を研磨したSUS304で形成することがより好ましい。研磨は機械加工による研磨とし、バフ#600の鏡面に仕上がることが好ましい。さらに内部電極9の内口径は、内部電極の管内部でのプラズマ発生を防止するため1.5mm以下、より好ましくは1.0mm以下とすることが好ましい。内口径を1.5mm以下とすることにより、内部電極の管内部における電極汚れの発生を抑制できる。また、内部電極の肉厚は、機械的強度確保のため1mm以上とすることが好ましい。内部電極9を上述のように形成することで、電極汚れの固着を防止し、プラズマ放電を安定化させることができる。

【0051】

図5に示す複数のプラスチック容器を同時に成膜する装置の場合には、複数の内部電極9が備えられる。すなわち、蓋5に複数の内部電極9が支持される。内部電極9それぞれに容器内部ガス導入手段41、排気手段44及びリーク手段43を具説する。

【0052】

本発明に係る容器とは、蓋若しくは栓若しくはシールして使用する容器、またはそれらを使用せず開口状態で使用する容器を含む。開口部の大きさは内容物に応じて決める。プラスチック容器は、剛性を適度に有する所定の肉厚を有するプ

プラスチック容器と剛性を有さないシート材により形成されたプラスチック容器を含む。本発明に係るプラスチック容器の充填物は、炭酸飲料若しくは果汁飲料若しくは清涼飲料等の飲料、並びに医薬品、農薬品、又は吸湿を嫌う乾燥食品等を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

本発明のプラスチック容器を成形する際に使用する樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂（ポリエステルアルコール成分にエチレングリコールの代わりに、シクロヘキサندیメタノールを使用したコポリマーをPETGと呼んでいる、イーストマン製）、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂（PP）、シクロオレフィンコポリマー樹脂（COC、環状オレフィン共重合）、アイオノマ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、又は、4-弗化エチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン樹脂、を例示することができる。この中で、PETが特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

容器内部ガス導入手段41は、プラスチック容器7の内部に容器内部ガス発生源20から供給される容器内部ガスを導入する。すなわち、内部電極9の基端には、配管11の一方側が接続されており、この配管11の他方側は真空バルブ16を介してマスフローコントローラー19の一方側に接続されている。マスフローコントローラー19の他方側は配管を介して容器内部ガス発生源20に接続されている。この容器内部ガス発生源20はプラズマ化させるための原料ガス若しくは放電ガスを発生させるものである。

【 0 0 5 5 】

原料ガスは、プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜する場合に容器内部ガスとして選択される。原料ガスとしては、例えば、DLC膜を成膜する場合、

温で気体又は液体の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。特に炭素数が6以上のベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。食品の容器に使用する場合には、衛生上の観点から脂肪族炭化水素類、特にエチレン、プロピレン又はブチレン等のエチレン系炭化水素、又は、アセチレン、アリレン又は1-ブチン等のアセチレン系炭化水素が好ましい。これらの原料は、単独で用いても良いが、2種以上の混合ガスとして使用するようにしても良い。さらにこれらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いるようにしても良い。また、ケイ素含有DLC膜を成膜する場合には、Si含有炭化水素系ガスを使用する。

【0056】

本発明でいうDLC膜とは、*a*-カーボン膜又は水素化アモルファスカーボン膜(*a*-C:H)と呼ばれる膜のことであり、硬質炭素膜も含まれる。またDLC膜はアモルファス状の炭素膜であり、 sp^3 結合も有する。このDLC膜を成膜する原料ガスとしては炭化水素系ガス、例えばアセチレンガスを用い、Si含有DLC膜を成膜する原料ガスとしてはSi含有炭化水素系ガスを用いる。このようなDLC膜をプラスチック容器の内表面に形成することにより、炭酸飲料や発泡飲料等の容器としてワンウェイ、リターナブルに使用可能な容器を得る。

【0057】

一方、放電ガスは、プラスチック容器7の内表面をプラズマ表面改質する場合に容器内部ガスとして選択される。原料ガスと同様にプラズマ化するガスが選択される。放電ガスは、プラズマ化するガスのうち、ヘリウム、アルゴン等の希ガス、窒素、酸素、二酸化炭素、フッ素、水蒸気ガス、アンモニアガス、4フッ化炭素或いはこれらの混合ガスが好ましい。

【0058】

容器外部ガス導入手段38は、プラスチック容器7の外部であって且つ成膜チャンバー6内の密閉空間（以下「容器外部」という）にプラズマ化するための原料ガス若しくは放電ガスを導入するものである。容器外部ガス導入手段38は、容器外部ガス発生源37から供給される容器外部ガスを導入する。すなわち、成

チャンバー 6 のうち容器外部にガス導入しうる蓋 5 若しくは外部電極 3 の所定に容器外部ガス導入口（不図示）を設ける。図 1 の場合は、蓋 5 に容器外部にガス導入口を設けた場合を示している。蓋 5 若しくは外部電極 3 に設けた容器外部ガス導入口を起点として、配管 3 3 の一方側が接続されており、この配管 3 3 の他方側は真空バルブ 3 4 を介してマスフローコントローラー 3 5 の一方側に接続されている。マスフローコントローラー 3 5 の他方側は配管 3 6 を介して容器内部ガス発生源 3 7 に接続されている。この容器外部ガス発生源 3 7 はプラズマを発生させるための原料ガス若しくは放電ガスを発生させるものである。

【0059】

容器外部ガスはプラズマ化する原料ガス若しくは放電ガスであるため、外部電極 3 に供給された高周波により、密閉空間である容器外部においてプラズマ化する。プラズマ化した容器外部ガスは導電体であるため、高周波をプラスチック容器 7 の外表面に電導させる。プラスチック容器 7 の外表面に電導した高周波により、プラスチック容器 7 の内部で容器内部ガスがプラズマ化される。

【0060】

容器内部ガスと容器外部ガスとは相交わらないようにさせているため、容器内部と密閉空間である容器外部とはそれぞれ独立にプラズマが着火することとなる。

【0061】

原料ガスは、プラスチック容器の外表面に CVD 膜を成膜する場合に容器外部ガスとして選択される。原料ガスとしては、容器内部ガスの原料ガスの場合と同種のガスが選択される。

【0062】

一方放電ガスは、プラスチック容器 7 の外表面をプラズマ表面改質する場合に容器外部ガスとして選択される。原料ガスと同様にプラズマ化するガスが選択される。放電ガスとしては、容器外部ガスの放電ガスの場合と同種のガスが選択される。

【0063】

導電部材 4 b 内の空間 2 3 は配管 1 3 の一方側に接続されており、配管 1 3 の

他方側は真空バルブ18を介して真空ポンプ21に接続されている。この真空ポンプ21は排気ダクト29に接続されている。

【0064】

導電部材4b内の空間23は配管12の一方側に接続されており、配管12の他方側は真空バルブ17を介して容器内部を大気開放するためのリーク源27に接続されている。

【0065】

容器外部の密閉空間を大気開放するために、外部電極3は配管30の一方側に接続されており、配管30の他方側は真空バルブ31を介してリーク源32に接続されている。

【0066】

成膜チャンバー6内の空間は配管41の一方側に接続されており、配管41の他方側は真空バルブ40を介して真空ポンプ25に接続されている。この真空ポンプ25は排気ダクト26に接続されている。

【0067】

高周波供給手段39は、外部電極3に接続された自動整合器（マッチングボックス）14と、自動整合器14に同軸ケーブルを介して接続された高周波電源15とを備える。高周波電源15は接地されている。

【0068】

高周波電源15は、容器外部ガス並びに容器内部ガスをプラズマ化するためのエネルギーである高周波を発生させるものである。マッチングを素早く行ない、プラズマ着火に要する時間を短縮させるために、トランジスタ型高周波電源であり、且つ周波数可動式か或いは電子式でマッチングを行なう高周波電源であることが好ましい。高周波電源の周波数は、100kHz～1000MHzであるが、例えば、工業用周波数である13.56MHzのものを使用する。高周波出力は、例えば10～2000Wのものが選択される。

【0069】

自動整合器14は、内部電極9と成膜チャンバー6のインピーダンスに、インダクタンスL、キャパシタンスCによって合わさるように調整するものである。

【 0 0 7 0 】

次に、本発明の C V D 成膜装置を用いて C V D 膜の中で特に D L C 膜を成膜する方法について説明する。

【 0 0 7 1 】

成膜チャンバー 6 内にプラスチック容器を装着する容器装着工程について説明する。成膜チャンバー 6 内の容器外部は、真空バルブ 3 1 を開いて大気開放されている。プラスチック容器 7 の内部は、真空バルブ 1 7 を開いて大気開放されている。また外部電極部 3 の下部外部電極 1 が上部外部電極 2 から取り外された状態となっている。未コーティングのプラスチック容器 7 を上部外部電極 2 の下側から上部外部電極 2 内の空間に差し込み、設置する。この際、内部電極 9 はプラスチック容器 7 内に挿入された状態になる。次に、下部外部電極 1 を上部外部電極 2 の下部に装着し、外部電極 3 は O リング 8 によって密閉される。

【 0 0 7 2 】

なお、蓋 5 と外部電極 3 とを取り外して、有底中空体の外部電極 3 にプラスチック容器 7 を設置し、その後蓋 5 を下げて外部電極 3 の開口部 5 3 を密閉するようにして、容器を装着しても良い。

【 0 0 7 3 】

次に、プラスチック容器 7 の内部を容器内部ガスに置換するとともに所定の圧力に調整し、且つ容器外部を容器外部ガスに置換するとともに所定の圧力に調整する成膜前ガス調整工程について説明する。真空バルブ 1 7 を閉じた後、真空バルブ 1 8 を開き、真空ポンプ 2 1 を作動させる。これによりプラスチック容器 7 内が配管 1 3 を通して排気されて真空となる。このときのプラスチック容器 7 内の圧力は $2.6 \sim 66 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) である。この作業と同時に真空バルブ 3 1 を閉じた後、真空バルブ 4 0 を開き、真空ポンプ 2 5 を作動させる。これにより密閉空間である容器外部内が配管 4 1 を通して排気されて真空となる。このときの容器外部内の圧力は $2.6 \sim 66 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) である。

【 0 0 7 4 】

次に、真空バルブ 1 6 を開き、容器内部ガス発生源 2 0 において容器内部ガス

を発生させ、この容器内部ガスを配管 22 内に導入し、マスフローコントローラ 19 によって流量制御された容器内部ガスを配管 11 及びアース電位の内部電極 9 を通してガス吹き出し口 49 から吹き出す。これにより、容器内部ガスがプラスチック容器 7 内に導入される。そして、プラスチック容器 7 内は、制御されたガス流量と排気能力のバランスによって、容器内部ガスがプラズマ化するのに適した圧力(例えば $6.6 \sim 665 \text{ Pa}$ 程度 ($0.05 \sim 5.0 \text{ Torr}$ 程度))に保たれ、安定化させる。この作業と同時に、真空バルブ 34 を開き、容器外部ガス発生源 37 において容器外部ガスを発生させ、この容器外部ガスを配管 36 内に導入し、マスフローコントローラ 35 によって流量制御された容器外部ガスを、配管 33 を通して容器外部ガス導入口(不図示)から密閉空間である容器外部内に吹き出させる。これにより容器外部ガスが容器外部内に導入される。そして、容器外部内は、制御されたガス流量と排気能力のバランスによって、容器外部ガスがプラズマ化するのに適した圧力(例えば $6.6 \sim 665 \text{ Pa}$ 程度 ($0.05 \sim 5.0 \text{ Torr}$ 程度))に保たれ、安定化させる。

【0075】

次に外部電極 3 に高周波出力を供給して容器内部ガス並びに容器外部ガスをほぼ同時にプラズマ化させてプラスチック容器の内表面又は外表面の少なくとも一方に DLC 膜を成膜する CVD 成膜工程について説明する。外部電極 3 には、高周波供給手段 39 により RF 出力(例えば 13.56 MHz)が供給される。これにより、外部電極 3 と内部電極 9 間にプラズマを着火する。このとき、プラスチック容器 7 の内部と容器外部はプラスチック容器の壁面を境界として別空間を形成しているが、両方ともプラズマが着火する。すなわち外部電極 3 に供給された高周波により容器外部においてプラズマ化し、プラズマ化した容器外部ガスを導電体として高周波がプラスチック容器 7 の外表面に導かれ、プラスチック容器 7 の内部においても容器内部ガスがプラズマ化される。

【0076】

このとき、自動整合器 14 は、出力供給している電極全体からの反射波が最小になるように、インダクタンス L、キャパシタンス C によってインピーダンスを合わせている。

【 0 0 7 7 】

これによって、原料ガスを満たした空間内で炭化水素系プラズマが発生し、プラスチック容器 7 の内表面又は外表面の少なくとも一方に DLC 膜が成膜される。このときの成膜時間は数秒程度と短いものとなる。次に、高周波供給手段 3 9 からの RF 出力を停止し、プラズマを消滅させて DLC 膜の成膜を終了させる。ほぼ同時に真空バルブ 1 6 及び真空バルブ 3 4 を閉じて容器内部ガス及び容器外部ガスの供給を停止する。

【 0 0 7 8 】

次に、コーティング済み容器の内部及び容器外部の圧力を大気圧に戻す成膜後ガス調整工程について説明する。プラスチック容器 7 内及び容器外部内に残存した容器内部ガス又は容器外部ガスを除くために、真空バルブ 1 8 , 4 1 を開き、これらのガスを真空ポンプ 2 1 , 2 5 によって排気する。その後、真空バルブ 1 8 , 4 0 を閉じ、排気を終了させる。このときのプラスチック容器 7 の内部内と容器外部内の圧力はそれぞれ $6.6 \sim 665 \text{ Pa}$ ($0.05 \sim 5.0 \text{ Torr}$) である。この後、真空バルブ 1 7 , 3 1 を開く。これにより、空気が蓋 5 内の空間並びにプラスチック容器 7 の内部、さらに容器外部内の空間に入り、成膜チャンバ ー 6 内が大気開放される。

【 0 0 7 9 】

図 5 の装置を用いた場合には、各プラスチック容器において、上記と同様の操作を行なうことで複数のプラスチック容器に同時に成膜することができる。

【 0 0 8 0 】

次にコーティング済み容器を取り出す容器取出工程について説明する。外部電極 3 の下部外部電極 1 が上部外部電極 2 から取り外された状態とする。上部外部電極 2 内の空間に収納されているプラスチック容器 7 を上部外部電極 2 の下側から取り出す。なお、蓋 5 と外部電極 3 とを取り外して、有底中空体の外部電極 3 に装着されているプラスチック容器 7 を取り外しても良い。

【 0 0 8 1 】

次に本発明の装置において、容器外部ガス、容器内部ガスとして、原料ガス若しくは放電ガスを選択した場合の具体的形態について説明する。本発明において

、容器外部ガスと容器内部ガスの選択の組合せは3通りである。これを表1に示す。

【表1】

	容器外部ガス	容器内部ガス	CVD成膜工程後の容器外表面の状態	CVD成膜工程後の容器内表面の状態
ガス組合せ1	放電ガス	原料ガス	プラズマ表面改質	CVD膜成膜
ガス組合せ2	原料ガス	放電ガス	CVD膜成膜	プラズマ表面改質
ガス組合せ3	原料ガス	原料ガス	CVD膜成膜	CVD膜成膜

【0082】

ガス組合せ1では、容器内表面にCVD膜を成膜させ、一方外表面はプラズマ表面改質を行なうことができる。特に原料ガスとして先に挙げた原料ガス、例えばアセチレンガスを用いるとプラスチック容器内表面にガスバリア性を有する緻密なDLC膜を成膜することができる。DLC膜を容器内表面に成膜することにより、酸素、二酸化炭素等のガスバリア性並びに水蒸気バリア性を付与し、さらに香気成分等の容器壁面における吸着及び容器樹脂への収着を抑制することができる。一方、容器外表面のプラズマ表面改質は次のとおりである。すなわち容器外部ガスの放電ガスとして不活性ガスであるヘリウム又はアルゴン等の希ガスを用いるとプラスチック容器外表面を不活性プラズマ処理による表面粗面化を促し、ラベル等の接着性向上、インクの印刷適性向上、静電気防止（汚れ付着防止）を図ることができる。放電ガスとして水素、酸素、窒素、水蒸気、アンモニアガス、4フッ化炭素或いはこれらの混合ガスを用いることで、反応性プラズマ処理による官能基を付与し、ラベル等の接着性向上を図ることもできる。したがって、容器内表面と容器外表面に異なった機能を別個に付与することができる。

【0083】

ガス組合せ2では、容器外表面にCVD膜を成膜させ、一方、内表面はプラズマ表面改質を行なうことができる。原料ガスとして先に挙げた原料ガス、例えばアセチレンガスを用いると、容器外表面にDLC膜を成膜することができる。容器外表面に成膜したDLC膜によって、ガスバリア性を確保することが可能となる。さらに静摩擦係数の低下を実現し、外面擦り傷防止を図ることも可能となる。一方、容器内表面のプラズマ表面改質は次のとおりである。すなわち容器内部

ガスの放電ガスとしてヘリウム、アルゴン、酸素、窒素などを使用すると微生物の殺菌を図ることができる。この殺菌作用はプラズマ活性種のみによるものでなく、プラズマから放射される紫外線によるところも大きい。放電ガスとして窒素、酸素、二酸化炭素或いはフッ素若しくはこれらの混合ガスを用いることで反応性プラズマ処理による極性を導入して容器内表面の濡れ性向上を図ることもできる。

【0084】

ガス組合せ3では、容器内表面及び容器外表面ともにCVD膜を成膜させることができる。原料ガスとして先に挙げた原料ガス、例えばアセチレンガスを用いると容器内表面及び外表面にガスバリア性を有する緻密なDLC膜を成膜することができる。プラスチック容器の両壁面にガスバリア性のDLC膜を成膜することで、超高ガスバリア性のプラスチック容器を製造することができる。また、両壁面にてガスバリア性を確保するためDLC膜厚を小さくすることが可能となり、成膜時間の短縮を図ることができる。さらに、容器外表面にDLC膜が成膜されたことにより、静摩擦係数の低下を図り外面擦り傷防止を図ることが可能となる。

【0085】

本実施の形態では、内部に薄膜を成膜する容器として飲料用のPETボトルを用いているが、他の用途に使用される容器を用いることも可能である。

【0086】

また、本実施の形態では、CVD成膜装置で成膜する薄膜としてDLC膜又はSi含有DLC膜を挙げているが、容器内に他の薄膜を成膜する際に上記成膜装置を用いることも可能である。

【0087】

DLC膜の膜厚は0.003～5 μ mとなるように形成する。

【0088】

【実施例】

図1に相当する装置を用いて、上説した成膜方法に従って、プラスチック容器にDLC膜を成膜する場合について実施例を示す。

(1) 容器

プラスチック容器としてPETボトルを使用した。PETボトルの高さは207mm、肉厚0.3mm、容器容量は500ml、内表面積は400cm²とした。ボトル形状は図4(a)の容器(炭酸丸型)とし、胴部の直径は68.5mmである。プラスチック容器を外部電極内に収容したとき、容器外表面と外部電極内壁面との間隔は、1.0mmである。また、容器首部の外表面と外部電極内壁面との間隔は、20mmである。さらに、図4(e)の容器(耐熱丸型)及び図4(f)の容器(耐熱角型)のPETボトルも使用した。図4(e)の容器(耐熱丸型)及び図4(f)の容器(耐熱角型)のPETボトルは、減圧吸収面或いはパネルを有する。炭酸用容器は炭酸ガスの内圧があるので、円筒円錐形の形状をしているが、耐熱容器はその胴部に一部凹凸部がある。80～95℃程度の温度で処理された内容物をその温度を保有した状態で容器内に充填、密封して商品として出荷される場合、内容物が常温まで冷却されると容器内が減圧され容器自体の形状変化が避けられない。この凹凸部を有する胴部等の壁面を減圧吸収面或いはパネルという。図4(a)(e)(f)の各容器の特性を表2にまとめた。

【表2】

	炭酸丸型	耐熱丸型	耐熱角型
容量 ml	500	500	500
肉厚 mm	0.3	0.35	0.35
内表面積 cm ²	400	400	390
高さ mm	207	209	207
最大胴径 mm	68.5	69	—
口長さ(一辺の長さ) mm	—	—	60
間隙(最大径—パネル部) mm	—	4.5	—
間隙(最大長さ—パネル部) mm	—	—	2.0
間隙(最大長さ—ウエスト部) mm	—	—	4.0
容器外表面の凹部と外部電極内壁面との間隔 mm	1.0	5.0～5.5	2.5～5.0
容器首部の外表面と外部電極内壁面との間隔 mm	20	20	18～20

(2) 成膜条件

実施例1～8の成膜条件を表3にまとめた。高周波電源は、工業用周波数である13.56MHzのものを使用する。比較例1は未処理PET容器とした。表3には酸素透過度及び印刷適正水濡れ性の評価結果も合わせて示した。外部については、首部の間隙は20mmであり、プラズマは起きるので問題ないが、胴部の間隙があまり小さい(1mm)ので、プラズマが起きにくい。間隙の小さい所

でもプラズマを起こしやすくするために外部圧力を高めにした。又、窒素ガス、及びアセチレンガス等の原料ガスにはアルゴンを2%添加してプラズマの発生しやすくした。

【表3】

	容器内部ガス流量 (SCCM)	容器外部ガス流量 (SCCM)	成膜時間(秒)	高周波出力 (W)	成膜時 の容器内部圧力(Pa)	成膜時 の容器外部圧力(Pa)	酸素透過度 ml/日/容器	印刷適性 水濡れ性 dyn/cm
実施例1	アセチレン (50)	アルゴン (30)	3.0	400	15	60	0.002	55
実施例2	アセチレン (50)	窒素 (30)	3.0	400	15	100	0.003	49
実施例3	アルゴン (30)	アセチレン (50)	3.0	400	20	100	0.003	—
実施例4	酸素 (30)	アセチレン (50)	3.0	400	20	100	0.003	—
実施例5	アセチレン (50)	アセチレン (50)	3.0	400	15	100	0.001	—
実施例6	アセチレン (50)	アセチレン (50)	1.5	400	15	100	0.003	—
実施例7 (耐熱型)	アセチレン (50)	アルゴン (30)	3.0	400	15	60	0.002	—
実施例8 (耐角型)	アセチレン (50)	アルゴン (30)	3.0	400	15	60	0.002	—
比較例1 (未処理PET容器)	—	—	—	—	—	—	0.030	43
比較例2 (耐熱型)	アセチレン (50)	—	3	400	15	—	0.006	—
比較例3 (耐角型)	アセチレン (50)	—	3	400	15	—	0.006	—

【0089】

実施例1の容器は、PETボトルの内表面に膜厚150ÅのDLC膜が成膜された。また容器外表面は表面粗面化されて、比較例1と比較して印刷適性が向上した。実施例1の酸素透過度は0.002ml/容器/日であった。なお、比較例1の酸素透過度は0.030ml/容器/日である。すなわち、酸素ガスバリア性は15倍向上した。

【0090】

印刷適性の評価は、Zismanの臨界面張力法に基づいた容器の表面張力の測定によった。測定部位は胴部の平坦部とした。未処理のPETは43dyn/cmであり、45dyn/cm以上のものは印刷適性が向上するものとした。酸素透過度は、Modern Control社製Oxtranにて22℃×60%RHの条件にて測定した。本発明では、表2で示したPET容器を用い、この容器の内表面積は400cm²/容器若しくは390cm²/容器である。酸素透過度性は、容器1本あたりについて計算している。これを面積(m²)あたりに換算する場合は、容器の内表面積を勘案して換算すればよい。なお、裏蓋からのガス透過はほとんどないため、その面積は考慮に入れない。ただし、この実施例の容器の容量、形状により本発明が限定されるものではない。

【0091】

実施例2の容器は、PETボトルの内表面に膜厚150ÅのDLC膜が成膜された。また容器外表面は不活性ガスによるイオンボンバードメント効果により、比較例1と比較して印刷適性が向上した。実施例2の酸素透過度は0.003ml/容器/日であった。比較例1と比較すると酸素ガスバリア性は10倍向上した。

【0092】

実施例3の容器は、PETボトルの外表面に膜厚120ÅのDLC膜が成膜された。実施例3の酸素透過度は0.003ml/容器/日であった。比較例1と比較して酸素ガスバリア性は10倍向上した。

【0093】

実施例4の容器は、PETボトルの外表面に膜厚110ÅのDLC膜が成膜された。また比較例1と比較して容器内表面は濡れ性が向上した。実際に容器内に炭酸飲料を入れてみると炭酸ガスの泡発生量が目視レベルで減っていた。実施例4の酸素透過度は0.003ml/容器/日であった。比較例1と比較して酸素ガスバリア性は10倍向上した。

【0094】

実施例5の容器は、PETボトルの外表面に膜厚120ÅのDLC膜が成膜され、内表面に膜厚150ÅのDLC膜が成膜された。実施例5の酸素透過度は0.001ml

1 / 容器 / 日であった。比較例 1 と比較して酸素ガスバリア性は 30 倍向上した。

【 0 0 9 5 】

実施例 6 の容器は、P E T ボトルの外表面に膜厚 60 Å の D L C 膜が成膜され、内表面に膜厚 80 Å の D L C 膜が成膜された。実施例 6 の酸素透過度は 0.003 m l / 容器 / 日であった。比較例 1 と比較して酸素ガスバリア性は 10 倍向上した。

【 0 0 9 6 】

実施例 7 及び 8 の容器は、容器外壁面に減圧吸収面を備えた耐熱丸型容器である。減圧吸収面があると、容器外壁面と外部電極内壁面との隙間が減圧吸収面の凹凸に応じて変化し、且つ凹部では隙間が増大してしまう。しかし、実施例 7 及び 8 では、このような凹凸の変化及び凹部での隙間増大があるにもかかわらず、何れの箇所も同等の緻密な D L C 膜が製膜された。

【 0 0 9 7 】

実施例 1 ～ 8 では、緻密でガスバリア性のある D L C 膜を成膜することができた。特に、容器首部は容器外壁面と外部電極面との隙間が約 2 0 m m と大きいにもかかわらず、他の箇所と同様の緻密な D L C 膜が成膜された。

【 0 0 9 8 】

一方、比較例 2 及び 3 では、外部に導電体となるプラズマ化した容器外部ガスが存在しない状態にて成膜を行った。比較例 2 では、減圧吸収面の凸部と外部電極の内壁面との隙間は 1 m m であるものの、減圧吸収面の凹部と外部電極の内壁面との隙間は 5.0 ～ 5.5 m m であり、均一な D L C 膜の成膜はできなかった。また、容器首部では 2 0 m m の隙間があるため、この箇所の D L C 膜は緻密な D L C 膜が成膜されなかった。また、比較例 3 では、減圧吸収面の凸部と外部電極の内壁面との隙間は 1 m m であるものの、減圧吸収面の凹部と外部電極の内壁面との隙間は 2.5 ～ 5.0 m m であり、均一な D L C 膜の成膜はできなかった。また、容器首部では 1 8 ～ 2 0 m m の隙間があるため、この箇所の D L C 膜は緻密な D L C 膜が成膜されなかった。

【 0 0 9 9 】

実施例 1 ～ 8 は図 1 に相当する C V D 成膜装置を用いて行なったが、図 2 及び図 3 の C V D 成膜装置においても実施例 1 及び 2 の場合と同様の結果が得られた

。また、図5のCVD成膜装置においても実施例1～8と同等の結果が各容器において得られた。

【0100】

【発明の効果】

本発明のCVD成膜装置により、外部電極においてその空所の内壁面形状の制約をなくすることが出来た。すなわち、容器外部ガスの導入により、均一でしかも緻密なCVD膜を容器壁面に形成することができる。このCVD成膜装置は、容器内部ガスと容器外部ガスをそれぞれ原料ガス若しくは放電ガスに選択可能とすることで、容器内表面のみ、容器外表面のみ、或いは容器の内表面、外表面の両方にCVD膜を成膜することが出来た。さらに、容器内部ガス又は容器外部ガスを放電ガスとした場合には、プラズマ化した放電ガスによりプラスチック容器壁面のプラズマ表面改質を行なうことができる。さらに、減圧吸収面を有する耐熱ボトルにおいても、外部電極の内壁面と容器外壁面との隙間を問題とせずに成膜することが出来た。

【0101】

また本発明のCVD成膜装置は、一種の外部電極を用いて多種の形状のプラスチック容器にそれぞれ対応させてCVD膜を成膜することができる。すなわち、外部電極の内壁面形状は、容器外表面形状に左右されない。

【0102】

本発明のCVD成膜装置は、外部電極の空所を、プラスチック容器の収容時にプラスチック容器の底部の形状に沿って接する内壁面を有する形状とすること或いはプラスチック容器の収容時にプラスチック容器の底部及び胴部の形状に沿って接する内壁面を有する形状とすることで、容器底部のガスバリア性を十分に確保しつつ、外部電極の空所形状が容器形状に依存しない長所を有する。また、容器縦方向の外部電極の大型化を防ぐことができた。

【0103】

本発明のCVD成膜装置は、外部電極の外壁面に磁場生成手段を周設することで、プラズマ密度を上げることで、容器外表面へのCVD膜成膜速度向上或いは容器外表面の表面改質向上を図り、さらに容器内表面へのCVD膜成膜速度向上

或いは容器内表面の表面改質向上を図ることができる。

【0104】

本発明のCVD成膜装置は、複数のプラスチック容器に同時にCVD膜を成膜できる。

【0105】

本発明のCVDコーティングプラスチック容器の製造方法により、プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜すると共にプラスチック容器の外表面の静電気防止、外面印刷適性向上等のプラズマ表面改質を行なうことができる。

【0106】

また本発明のCVDコーティングプラスチック容器の製造方法により、プラスチック容器の外表面にCVD膜を成膜すると共にプラスチック容器の内表面の殺菌、濡れ性向上等のプラズマ表面改質を行なうことができる。

【0107】

さらに本発明のCVDコーティングプラスチック容器の製造方法により、プラスチック容器の内表面及び外表面にCVD膜を同時に成膜することができる。

【0108】

本発明のCVDコーティングプラスチック容器の製造方法により、首部、肩部及び胴部が複雑な形状なプラスチック容器にも緻密でガスバリア性が十分なCVD膜を成膜すると共に、底部には容器外部ガスのプラズマ化状態に左右されることなく、安定してCVD膜を成膜することができる。さらに、首部及び肩部が複雑な形状なプラスチック容器にも緻密でガスバリア性が十分なCVD膜を成膜すると共に、底部及び胴部には容器外部ガスのプラズマ化状態に左右されることなく、安定してCVD膜を成膜することができる。

【0109】

また本発明のCVDコーティングプラスチック容器の製造方法により、複数のプラスチック容器の内表面又は外表面の少なくとも一方に同時にCVD膜を成膜することができるCVD膜を成膜することができる。

【0110】

さらに本発明のCVDコーティングプラスチック容器の製造方法は、DLC膜

コーティングプラスチック容器の製造に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る CVD 成膜装置の一形態を示す模式図である。

【図 2】 本発明に係る CVD 成膜装置の別形態を示す模式図である。

【図 3】 本発明に係る CVD 成膜装置の第 3 の形態を示す模式図である。

【図 4】 本発明に係るプラスチック容器の具体的形状を示す模式図であり、(a) ～ (f) の 4 形態を示す。

【図 5】 本発明に係る CVD 成膜装置の一形態を示す模式図であって、複数のプラスチック容器に同時に成膜することが可能な装置を示す。

【図 6】 本発明に係る CVD 成膜装置の一形態を示す模式図であって、外部電極の周囲に磁場発生手段として永久磁石を周設した場合を示す。

【図 7】 本発明に係る CVD 成膜装置の一形態を示す模式図であって、外部電極の周囲に磁場発生手段として誘導コイルを周設した場合を示す。

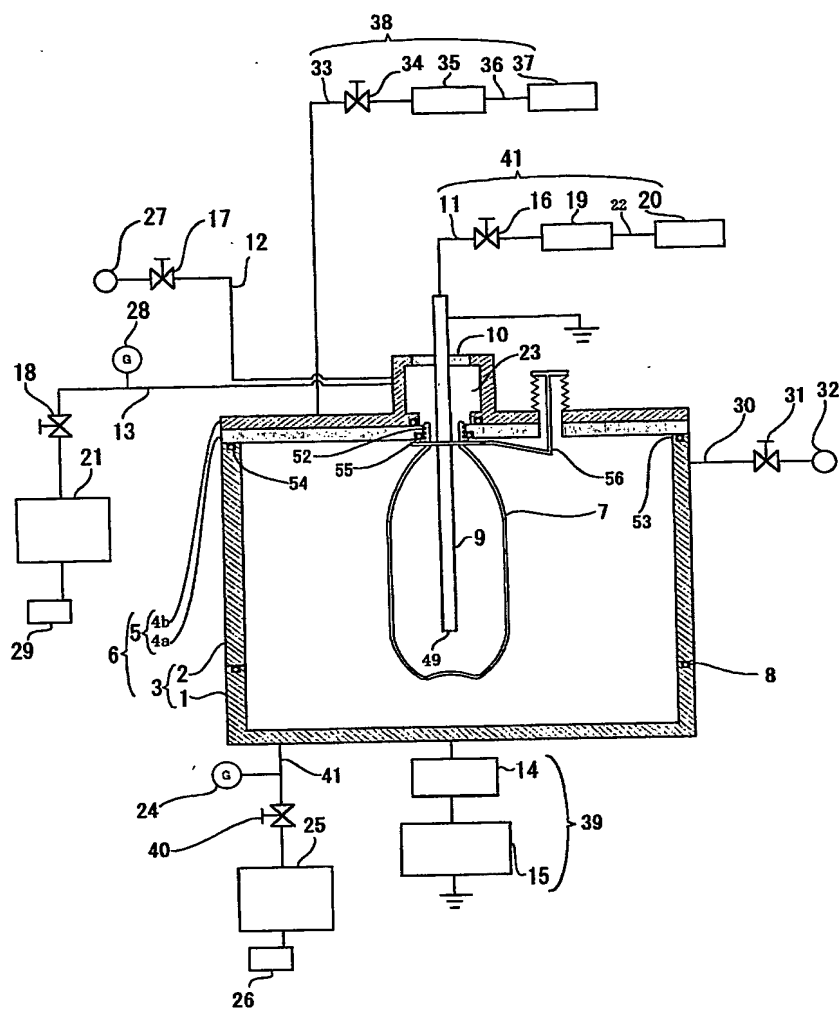
【符号の説明】

- 1, 下部外部電極
- 2, 上部外部電極
- 3, 外部電極
- 4a, 10, 絶縁部材
- 4b, 導電部材
- 5, 蓋
- 6, 成膜チャンバー、
- 7, プラスチック容器
- 8, 53, 54, 55, Oリング
- 9, 内部電極
- 11, 12, 13, 22, 30, 33, 36, 41, 配管
- 14, 自動整合器 (マッチングボックス)
- 15, 高周波電源 (RF 電源)
- 16, 17, 18, 31, 34, 40, 真空バルブ
- 19, 35, マスフローコントローラー

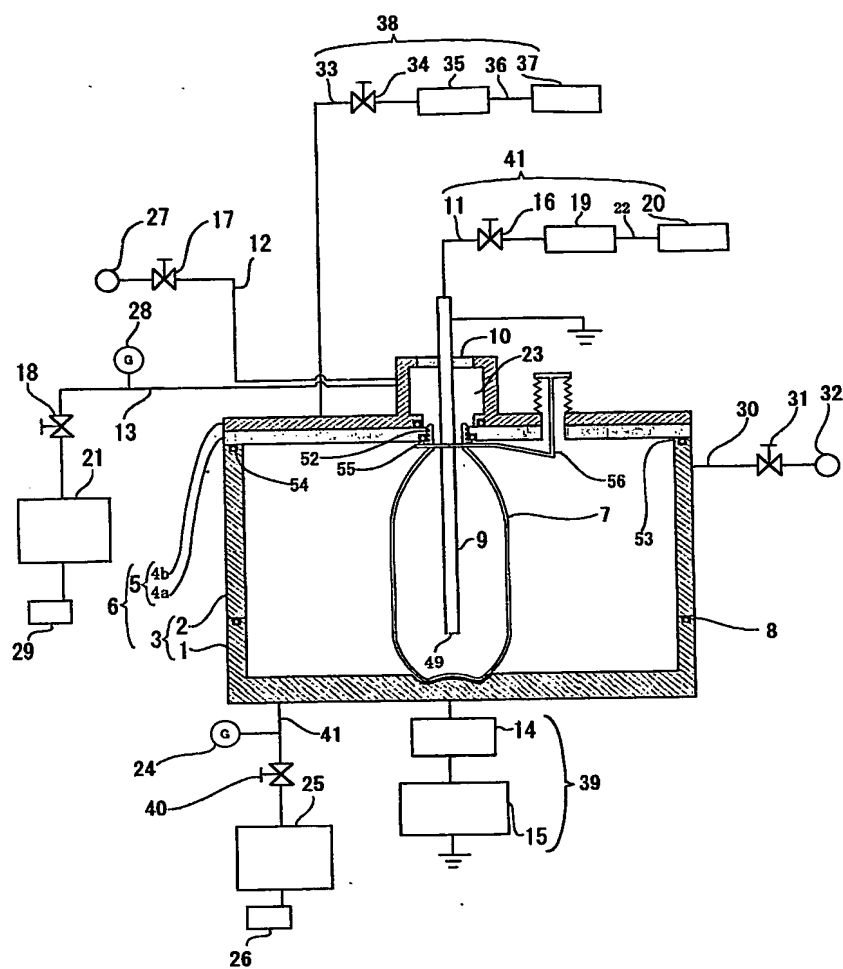
- 20, 容器内部ガス発生源
- 21, 25, 真空ポンプ
- 27, 32, リーク源
- 24, 28, 真空計
- 26, 29, 排気ダクト
- 37, 容器外部ガス発生源
- 38, 容器外部ガス導入手段
- 41, 容器内部ガス導入手段
- 49, ガス吹き出し口
- 43, リーク手段
- 44, 排気手段
- 50, 永久磁石
- 51, 誘導コイル
- 56, 容器支持具

【書類名】 図面

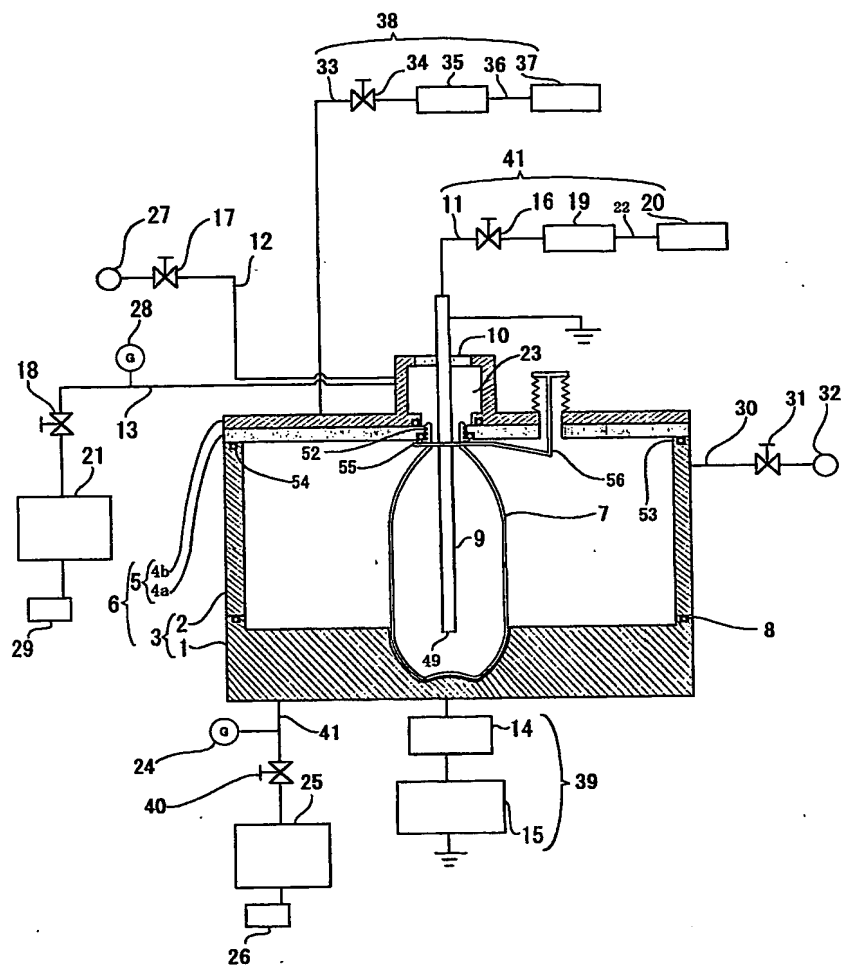
【図 1】



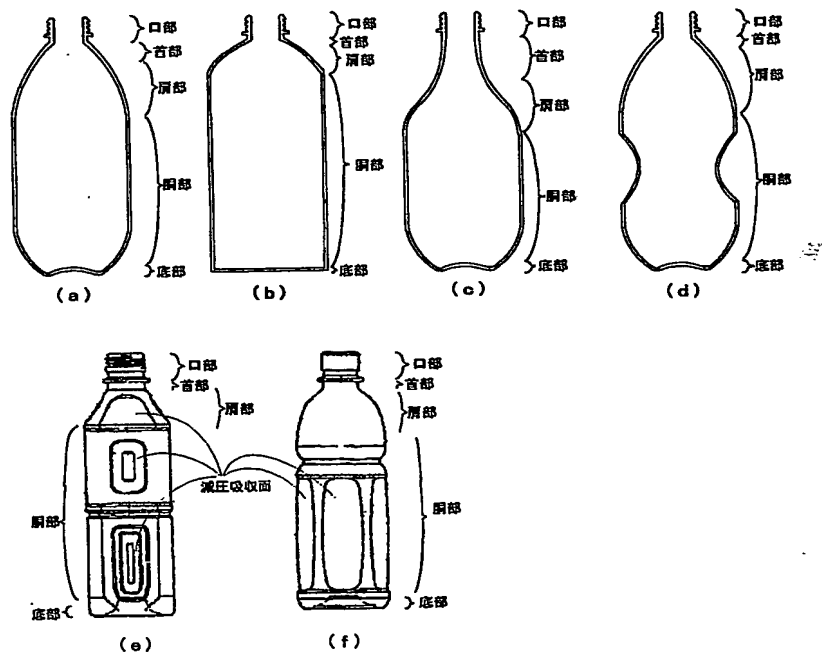
【図 2】



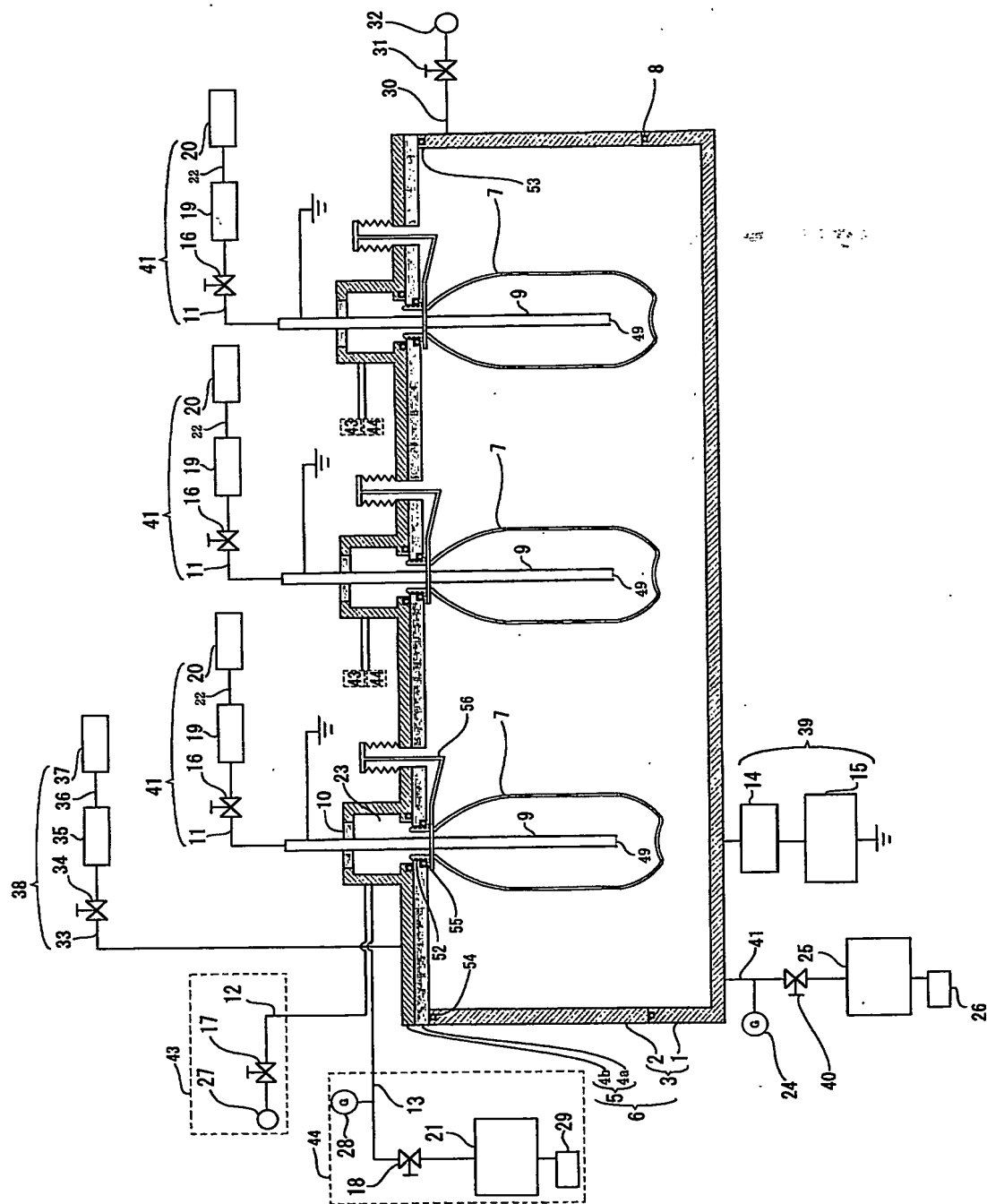
【図 3】



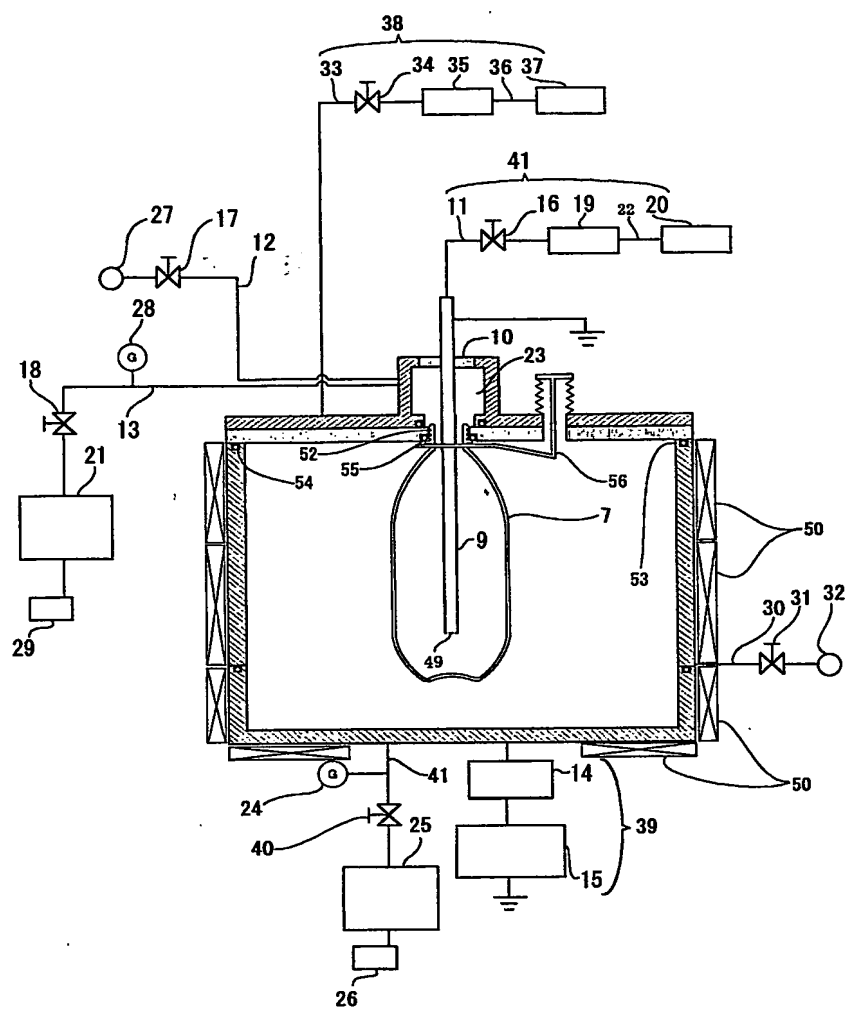
【図 4】



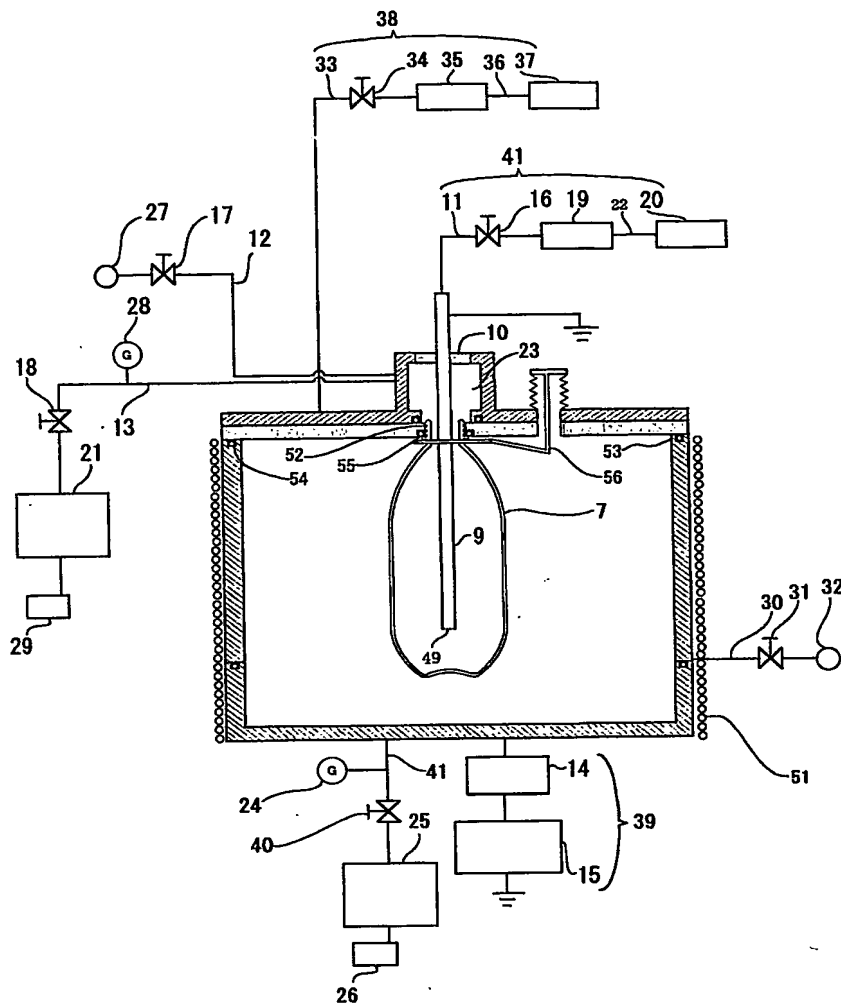
【図5】



【図 6】



【図7】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、従来のCVD成膜装置の外部電極が容器を収容するために形成され収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を有する中空形状としなければならない制約を解消することである。

【解決手段】 本発明のプラズマCVD成膜装置は、外部電極内壁面と容器外表面とが離隔することにより生ずる空間内に容器外部ガスを供給することにより、CVD成膜時にプラズマ化した容器外部ガスが導電体となって容器外壁面に高周波を伝導させて、外部電極内壁面がプラスチック容器外表面と接面している状態と近似的な状態を創出させることで、容器内壁面に均一な自己バイアス電圧を印加させることを特徴とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-109547
受付番号	5020053068.4
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成14年 5月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 4月11日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592079804]

1. 変更年月日	1992年 3月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区西五反田1丁目27番2号
氏 名	三菱商事プラスチック株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [595152438]

1. 変更年月日 1998年 2月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 千葉県流山市西平井956番地の1
氏 名 株式会社ユーテック

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.